

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-207014

⑬ Int. Cl. 5

A 61 K 7/02

識別記号

庁内整理番号

N 7306-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全15頁)

⑮ 発明の名称 化粧用組成物及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-28456

⑯ 出 願 平1(1989)2月6日

⑰ 発明者	葛 本 弘 義	奈良県北葛城郡香芝町鎌田429
⑰ 発明者	井 関 清 治	大阪府柏原市法善寺1丁目11-36
⑰ 発明者	松 井 俊 隆	大阪府大阪市西区千代崎1丁目7-13
⑰ 発明者	木 田 吉 重	奈良県橿原市見瀬町2034番地
⑰ 出願人	岡村製油株式会社	大阪府柏原市河原町4番5号
⑰ 代理人	弁理士 澤 喜代治	

## 明細書

)、

## 1. 発明の名称

化粧用組成物及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 化粧用基材と透明性酸化鉄系顔料からなる化粧用組成物において、透明性酸化鉄系顔料が超微粒子マグネタイトであり、且つ該超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50~350Åの超微粒子マグネタイトを92.5重量%以上含むことを特徴とする化粧用組成物。

(2) 超微粒子マグネタイトに安定剤が含有されている請求項1記載の化粧用組成物。

(3) 可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む水溶液に塩基性水溶液を加えて酸性領域で平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄のゾルを調整する工程(A)、

上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のゾルを室温以上で熟成安定化する工程(B)、

上記工程(B)で得られた分散液に一次界面活性剤を加えて水和酸化鉄のゾルを凝集させる工程(C)

上記工程(C)で得られた水和酸化鉄のゾルを凝集させた浴液に有機分散媒を加えて当該ゾルを有機層に移行、分散させ、これを水洗、脱塩する工程(D)、

上記工程(D)で得られた浴液を分液し、その有機層を採取し、これに水を加えて温度50℃以上で加熱、攪拌しつつ塩基性水溶液を加えてpH9以上にすることにより超微粒子マグネタイトとする工程(E)、

上記工程(E)で得られた浴液を水洗し、水層を除去後、新たに水を加える工程(F)、

上記工程(F)で得られた浴液に二次界面活性剤を加えて超微粒子マグネタイトを水層に移行、分散させた後、有機分散媒を除去する工程(G)、

上記工程(G)で得られた水溶分散性超微粒子マグネタイトを化粧用基材に添加して混合する工程(H)、

よりなる化粧用組成物の製造方法。

(4) 可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む水溶

液に塩基性水溶液を加えて酸性領域で平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄のゾルを調整する工程(A)、

上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のゾルを室温以上で熟成安定化する工程(B)、

上記工程(B)で得られた分散液に安定剤を加え、その後、一次界面活性剤を加えて水和酸化鉄のゾルを凝聚させる工程(C)、

上記工程(C)で得られた水和酸化鉄のゾルを凝聚させた溶液に有機分散媒を加えて当該ゾルを有機層に移行、分散させ、これを水洗、脱塩する工程(D)、

上記工程(D)で得られた溶液を分離し、その有機層を採取し、これに水を加えて温度50℃以上で加熱、攪拌しつつ塩基性水溶液を加えてpH9以上にすることにより超微粒子マグネタイトを生成する工程(E)、

上記工程(E)で得られた溶液を水洗し、水層を除去後、新たに水を加える工程(F)、

上記工程(F)で得られた溶液に二次界面活性剤

を加えて超微粒子マグネタイトを水層に移行、分散させた後、有機分散媒を除去する工程(G)、

上記工程(G)で得られた水溶分散性超微粒子マグネタイトを化粧用基材に添加して混合する工程(H)、

よりなる化粧用組成物の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (a) 産業上の利用分野

本発明は、水に極めて容易に分散する超微粒子マグネタイトを顔料とした化粧用組成物に関するものである。

#### (b) 従来の技術

従来、黒色顔料として数多くのものが知られているが、その中で最も代表的なものとしては、鉄黒(四三酸化鉄)とカーボンブラックが挙げられる。

これらの黒色顔料のうち、カーボンブラックはその製造過程でベンツビレン等の発ガン性物質が生成し、これを化粧用組成物に用いる場合、安全衛生上の問題が指摘されている。

また、カーボンブラックを黒色顔料として化粧

用組成物に用いる場合、一般にこれらの顔料と同時に配合される他の粉体例えばタルク等との比重の違いや粉体表面の親水性・親油性の違いから分散性が悪く、最悪の場合には凝聚を引き起こしてしまうなどの欠点があった。また、同様にこれらの顔料を配合した化粧用組成物は、伸び、並がりが悪化し、使用感がざらつくなどの弊害を引き起こしがちであり、更に肌へ塗布した際にはこれらの顔料と他の粉体とが分離、即ち色分かれ現象を起こすなどの欠点もあった。

そこで、超微粒子マグネタイトが注目され、化粧用組成物の安全な顔料として検討されている。

従来、超微粒子マグネタイトを黒色顔料として用いた化粧用組成物としては以下のものが挙げられる。

即ち、平均粒径が10~300Åであって陰イオン界面活性剤の一種又は二種以上で表面処理された超微粒子マグネタイトを化粧用基材に含有させてなるものである。(特開昭61-289012号公報)。

#### (c) 発明が解決しようとする課題

しかしながら、このものは平均粒径が10~300Åと広い範囲に亘っているが、これでは粒径の極めて小さいものから極めて大きいものまで含まれるために、以下に述べる課題がある。

即ち、超微粒子マグネタイトの粒径が50Å未満では、粒子が細か過ぎて活性で不安定であるため酸化されて変色変質の原因となり、また、このように、粒子が小さすぎると粒子同士が物理的に結合するので粒子が巨大化して凝聚する結果、分散性が悪くなり、加えて、この微細粒子が毛根内に入りこむのでクレンシングの際の洗浄性が著しく悪くなり、一方、粒径が350Åを超えると、粒子が大きすぎて分散性が悪くなり、しかも化粧用組成物の伸びや並がりが悪化する上、使用感がざらつくなどの弊害を引き起こしがちであり、更に透明性が低下する結果、化粧ばえが悪くなりくさんでみえる、などの課題がある。

ところが、従来のように、平均粒径が10~300Åと広く、しかもこのものは、平均粒径がこ

の範囲でもその粒度分布は更に大きく広がっており、従って、粒径が 50 ~ 350 Å 以外のものも数十%以上含まれており、上述の数多くの弊害を有するのである。

本発明は、上記課題に鑑み、粒度の揃った超微粒子マグネタイトを分散質とし、分散性が極めて良好で沈降や凝聚が生じず、又、超微粒子マグネタイトが安定で変色変質がなく、しかもクレンジングの際の洗浄性が著しく良好であり、且つ化粧用組成物の伸びや伸びが良好する上、使用感が優れ、更に透明性がよく、化粧ばえがよくなる化粧用組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### (d) 課題を解決するための手段

本発明者らは、上記課題を解決すべく観察、検討を重ねた結果、以下の知見を得た。

即ち、可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む溶液に塩基性水溶液を加えて超微粒子マグネタイトを一挙に形成し、次にこの超微粒子マグネタイト表面に不飽和脂肪酸塩類を添加して超微粒子マ

グネタイトを不飽和脂肪酸で被覆したのでは超微粒子マグネタイトの粒度が大きくバラツキ、このため、所要の化粧用組成物が得られないとの知見を得た。

そこで、超微粒子マグネタイトを分散質とする水溶性超微粒子マグネタイトを製造するにあたり、塩基性水溶液を2段階に分けて添加し、その第一段階ではpHを抑制して酸性領域で平均粒径が300 Å 以下の透明で陽性の水和酸化鉄のゲルを調製した後、これを熟成すると、驚くべきことに、ゲルの粒径が揃うのであり、次いで、これに塩基性水溶液を加えて(第二段階)pHを9以上にすることにより粒度範囲が50 ~ 350 Å の超微粒子マグネタイトが95重量%以上の割合で得られ、しかもこの超微粒子マグネタイトは、分散性が著しく優れる上、安定で、且つ化粧用組成物の顔料として至極優れるとの知見を得た。

又、本発明者らの実験結果によると、上記粒度範囲外の超微粒子マグネタイトが7.5重量%未満含まれていても化粧用組成物として実用上問題

がないとの知見も得た。

本発明は、上記知見に基づき完成されたものである。

即ち、本願請求項1の化粧用組成物は、化粧用基材と透明性酸化鉄系顔料からなる化粧用組成物において、透明性酸化鉄系顔料が超微粒子マグネタイトであり、且つ該超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50 ~ 350 Å の超微粒子マグネタイトを95重量%以上含むことを特徴とするものである。

本発明に用いられる化粧用基材とは化粧の目的に使用されるものであれば特に限定されるものであって黒色乃至ブラウン色の顔料を添加して化粧用組成物として用いるものであれば特に限定されるものではない。

具体的には、例えば以下のものが挙げられる。

#### (イ) アイシャドウ

例えば液状、クリーム状、棒状等のもの

#### (ロ) 眉墨

例えば液状、棒状等のもの

#### (ハ) マスカラ

例えば液状、クリーム状、棒状、ケーキ状等のもの

#### (ニ) アイライナー

例えば液状、棒状等のもの

そして、本発明においては、上記化粧用基材に透明性酸化鉄系顔料が含有されるが、この透明性酸化鉄系顔料が超微粒子マグネタイトであり、且つ該超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50 ~ 350 Å の超微粒子マグネタイトを92.5重量%以上含むことを特徴とするものである。

上記超微粒子マグネタイトの粒度範囲が、50 Å 未満では粒子が細か過ぎて活性で不安定となり、空気酸化されて変色変質の原因となり、また、このように、粒子が小さすぎると粒子同士が物理的に結合するので粒子が巨大化して凝聚する結果、分散性が悪くなり、加えて、この微細粒子が毛根内に入りこむのでクレンジングの際の洗浄性が著しく悪くなり、一方、粒径が350 Å を超えると、粒子が大きすぎて分散性が悪くなり、しかも化粧

用組成物の伸びや抜かりが悪化する上、使用感がざらつくなどの弊害を引き起こしがちであり、更に透明性が低下する結果、化粧ばえが悪くなりくさんでみえるので望ましくない。

しかしながら、上記超微粒子マグネタイトとして、上記粒度範囲のものが100重量%である必要はなく、この範囲外のものが7.5重量%未満含まれても、実用上何等問題がないことも確認された。

ところで、上記超微粒子マグネタイトは、その分散性を良好にするために、界面活性剤で被覆されているが、この界面活性剤としては皮膚刺激性がなく、安全なものであれば特に限定されるものではないが、特に食品に添加されたり、化粧品に添加されるものが最も好ましい。

そして、化粧用基材(A)と超微粒子マグネタイト(B)の配合割合は、上記(A)が100重量部に対して上記(B)が0.01~40重量部の範囲とするのが好ましく、上記(B)が0.01重量部未満では所要の色の化粧用組成物が得られないで

合物であれば有機化合物、無機化合物のいずれでもよく、特に限定されるものではない。そして、この安定剤は、負に帯電している超微粒子マグネタイトの表面に静電気的に結合し、超微粒子マグネタイトを安定化させるものである。

上記安定剤としては、例えば可溶性アルミニウム塩、可溶性亜鉛塩、可溶性オルト硅酸塩、可溶性オルト硫酸塩、エリソルビシ酸、没食子酸、アミノ酸類、レダクトン類(アミノレダクトン類)、錫、アンチモン、チタン、ジルコニウム、ニオブ等の可溶性塩、フェニルβ-ナフチルアミン等のアミン類、ジチオリン酸等のリン化合物、アルキルアミノカルボン酸類、アスコルビン酸、デヒドロ酢酸等が挙げられる。

本発明の化粧用組成物は、後述する製造方法によって、連続的且つ経済的に製造される。

次に、本願請求項3の発明、つまり上記請求項1の化粧用組成物の製造方法について詳細に説明する。

本発明においては、可溶性第一鉄塩と可溶性第

あり、一方、40重量部を超えると意味がないだけでなく、経済性の点からも不利である。

本発明では、超微粒子マグネタイトにおいて、その粒度範囲及び所要範囲の含量は、超微粒子マグネタイトを調製し、これを1g採取し、300mlの純水に超音波で充分に分散させ、これを走査型電子顕微鏡を用い、且つコンピュータでカウント、処理して算出したものである。

本発明の化粧用組成物は、後述する製造方法によって、連続的且つ経済的に製造される。

次に、本願請求項2の化粧用組成物について詳細に説明する。

本願請求項2の化粧用組成物は、上記化粧用組成物において、その超微粒子マグネタイトに安定剤が含有されてなる点に大きな特徴を有する。

即ち、この化粧用組成物は安定剤を添加する以外は、請求項1の化粧用組成物と同一であり、従つて、他の説明は省略する。

上記安定剤としては、第一鉄イオンと第二鉄イオンの中和等電点(pH)で陽イオン化している化

二鉄塩を含む水溶液に堿基性水溶液を加えて酸性領域で平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄のゾルを調整する工程(A)、を実施する。

本発明に用いられる可溶性第一鉄塩としては、水成いは温水に可溶な第一鉄塩であれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えば塩化第一鉄、臭化第一鉄、ヨウ化第一鉄、過塩素酸第一鉄、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、酢酸第一鉄、硫酸アンモニウム鉄等が挙げられる。

又、本発明に用いられる可溶性第二鉄塩としては、水成いは温水に可溶な第二鉄塩であれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えばフッ化第二鉄、塩化第二鉄、過塩素酸第二鉄、臭化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄、チオシアノ酸第二鉄、シウ酸第二鉄、硫酸アンモニウム第二鉄、硫酸カリウム第二鉄等が挙げられる。

そして、上記可溶性第一鉄塩水溶液と可溶性第二鉄塩水溶液の濃度としては共に、0.1~5mol/lの範囲とするのが好ましい。この濃度が、5mol/lを超えると、歯りが生じたり成いは粒度分

布が拡大する恐れがあるから好ましくなく、一方 $0.1 \text{ mol/l}$ 未満では、濃度が薄くなり過ぎて量産性に欠け、極めて不経済であるから好ましくない。

又、上記可溶性第一鉄塩(a)と可溶性第二鉄塩(b)のモル比としては特に規定されないが、黒色顔料として用いる場合、(a)が1に対し(b)が $0.7 \sim 1.3$ の範囲とするのが好ましく、この範囲以外では、安定な超微粒子マグネタイトが得られないだけでなく、飽和磁化や黒色の度合が低いなどの理由より望ましくない。

又、上記塩基性水溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩水溶液、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩の水溶液、アンモニア水等が挙げられる。

又、上記塩基性水溶液の濃度としては、 $0.5 \sim 5 \text{ mol/l}$ とするのが好ましく、 $5 \text{ mol/l}$ を超えると濃度が高過ぎてpHの調整が困難になり、一方、

$0.5 \text{ mol/l}$ 未満になると逆に濃度が薄くなり過ぎて液量が多くなり、このため、反応装置が大型化したり、取り扱い性が悪くなるから好ましくない。

上記の可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む水溶液に塩基性水溶液を加えてこれらを反応させて水和酸化鉄のソルを調製するにあたり、酸性領域、通常pH $1 \sim 4.5$ の範囲で行うのが好ましく、アルカリ性領域にすると一挙に超微粒子マグネタイトが生成し、後工程の熟成によっても粒度を揃えることが困難となり、分散性及び品質の安定性等の観点より、望ましくない。

ところで、pHが1未満ではpHが高くなり過ぎて水和酸化鉄のソルを完全に得難い場合があり、一方pHが4.5を超えると一挙に超微粒子マグネタイトが生成し、後工程の熟成によっても粒度を揃えることが困難となり、分散性及び品質の安定性等の観点より、望ましくない場合があるので、通常、pHが $1 \sim 4.5$ の酸性領域で反応させるのが望ましい。

本発明においては、上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のソルを室温以上で熟成安定化する工程(B)、を実施する。

そして、この工程(B)で得られた水和酸化鉄のソルの粒子径や形状がそのまま超微粒子マグネタイトの大きさや形状となり、従って、この工程(A)で超微粒子を調製するにあたり、熟成温度や熟成時間が重要となる。

この熟成温度としては室温以上であれば良いが、具体的には、温度 $20 \sim 450^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、この温度が $20^\circ\text{C}$ 未満では熟成時間が長くなつて量産性に欠けたり、熟成が不充分となって粒径を揃えることができないのであり、又、 $450^\circ\text{C}$ を超えると装置が複雑になるので好ましくない。

この場合、熟成温度が $100^\circ\text{C}$ を超えるときはオートクレーブを用いれば良いのである。

又、熟成時間としては温度によっても異なるが、生産性、経済性等の観点から $1 \sim 24$ 時間の範囲となるように調整するのが好ましい。

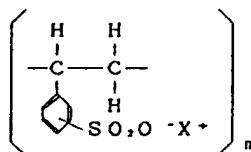
このように熟成することにより、粒度範囲が5

$0 \sim 350 \text{ \AA}$ の水和酸化鉄のソルが95重量%以上の割合で得られるのである。

本発明においては、上記工程(B)で得られた分散液に一次界面活性剤を加えて水和酸化鉄のソルを凝聚させる工程(C)、を実施する。

この一次界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、カブリル酸ナトリウム、リシノール酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、或は、リン酸エステル塩型の陰イオン界面活性剤、例えば、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエステルナトリウム塩等の陰イオン界面活性剤、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸、リノレイン酸、ラウリン酸、バルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、低重合度ポリカルボン酸の塩、例えば低重合度ポリアクリル酸ソーダ、低重合度ポリアクリル酸ブチル、低重合度ポリメタクリル酸ソーダ、

カゼイン或いはそのアルカリ金属塩、アミノ酸或いはその誘導体、アミノカルボン酸或いはそのアルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸或いはそのアルカリ金属塩、更に、下記一般式



(但し、分子量5000~600万)

で示されるスルホン化ポリスチレン、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等の界面活性剤等が挙げられ、これらのうち特に高級不飽和脂肪酸又はそのアルカリ金属塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシアルキレンオレイルエーテルを用いるのが好ましい。

この工程(C)において、一次界面活性剤水溶液の濃度や添加量は、用いる一次界面活性剤の種類

M E K、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、リグロイン、2-ヒドロリドン、アルキルナフタリン、ターピン油、脂肪酸、植物油脂等が挙げられる。

又、この工程(D)において、有機層のゾルを洗浄、脱塩する方法としては、特殊な技術を要するものではなく、水或いは熱水を用いて洗浄、分液除去を繰り返せばよいのである。

本発明においては、上記工程(D)で得られた溶液を分液し、その有機層を採取し、これに水を加えて温度50℃以上で加熱、攪拌しつつ塩基性水溶液を加えてpH9以上にすることにより超微粒子マグネタイトとする工程(E)、を実施する。

ここで用いられる塩基性水溶液としては、上述のものと同様のものが挙げられる。

そして、この塩基性水溶液を加えてpH9以上にすることにより超微粒子マグネタイトを生成するのである。この超微粒子マグネタイトの粒径は50~350Åの範囲のものを95重量%以上含み、粒度が極めて細っており、分散性が良好で、しか

によって異なるので適宜決定される。

上記一次界面活性剤の水溶液の濃度としては、0.05~1mol/lの範囲とするのが望ましく、この濃度が、0.05mol/l未満では濃度が薄くなりすぎて量産性に欠けるのであり、一方、1mol/lを超えると濃度が高くなり過ぎて過剰の一次界面活性剤を加える恐れがあり、その取り扱いに相当の注意を要するので好ましくない。

又、上記一次界面活性剤の水溶液を加えて水和酸化鉄のゾルを凝聚させるにあたり、その温度は室温~250℃の範囲とするのが望ましい。

本発明においては、上記工程(C)で得られた水和酸化鉄のゾルを凝聚させた溶液に有機分散媒を加えて当該ゾルを有機層に移行、分散させ、これを水洗、脱塩する工程(D)、を実施する。

ここで用いられる有機分散媒としては水に不溶性のものであれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えはローヘキサン、ロードデカン、トルエン、ベンタエリスリットカブロン酸エステル等のヒンダードエステル、ケロシン、キシレン、

も化粧品の顔料として極めて品質の優れた超微粒子マグネタイトが得られるのである。

本発明においては、上記工程(E)で得られた溶液を水洗し、水層を除去後、新たに水を加える工程(F)、を実施する。

この工程(F)での水洗には特殊な技術や装置を要するものではなく、上記工程(D)と同様に行えば良いのである。

本発明においては、上記工程(F)で得られた溶液に二次界面活性剤を加えて超微粒子マグネタイトを水層に移行、分散させた後、有機分散媒を除去する工程(G)、を実施する。

ここで用いられる二次界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤或いは非イオン界面活性剤であれば特に限定されるものではない。

上記陰イオン界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、具体的には、たとえば脂肪酸石鹼、アルキルサルフェート又はアルキルエーテルサルフェートのアルカリ金属塩或いはエタノールアミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩或いは

そのアルカリ金属塩、ジアルキルスルホコハク酸或いはそのアルカリ金属塩、アルキルアルコシネット、ポリカルボン酸或いはそのアルカリ金属塩等が挙げられる。

上記非イオン界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、エーテル型、アルキルフェノール型、エステル型、ソルビタンエステルエーテル型、オキシエチレンブロックポリマー、オキシプロピレンブロックポリマー、ポリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。

この工程(G)では、所望により水洗されるが、この水洗は上記工程(D)と同様に行えばよいのである。

又、有機分散媒を除去する方法としては、有機層の分液や蒸留等の方法を採用すればよいのである。

これによって、水易分散性超微粒子マグネタイトが得られるが、この場合、分散媒である水を減圧蒸留することによって所望の濃度に濃縮しても良いのである。

超微粒子マグネタイトと化粧用基材が均一に混合され、しかも化粧用基材が熱劣化しないように、これらの基材の性格によって適宜決定される最適温度をいう。

上述の方法で得られた水易分散性超微粒子マグネタイトは後述の化粧用基材によく分散することが認められた。

そして、この水易分散性超微粒子マグネタイトは、単独で化粧用基材中に混入される。

そして、化粧用基材(A)と超微粒子マグネタイト(B)の配合割合は、上記(A)が100重量部に対して上記(B)が0.01~40重量部の範囲とするのが好ましく、上記(B)が、0.01重量部未満では所要の色の化粧用組成物が得られないのであり、一方、40重量部を超えると意味がないだけでなく、経済性の点からも不利である。

かくして本願請求項1の化粧用組成物が、連続的且つ経済的に得られるのである。

次に、本願請求項4の化粧用組成物の製造方法について詳細に説明する。

上記工程(A)~(G)を経て水易分散性超微粒子マグネタイトが得られるのであり、かくして得られた超微粒子マグネタイトは、粒径が細い、分散性が良好であり、その製造に過渡が不要で生産性が良好であり、しかも、中性で品質の長期安定性が確保される上、化粧用組成物の顔料として最適である。

本発明においては、最後に、上記工程(G)で得られた水易分散性超微粒子マグネタイトを化粧用基材に添加して混合する工程(H)、を実施する。

又、この工程(H)に用いられる化粧用基材とは化粧の目的に使用されるものであれば特に限定されるものではなく、具体的には、上述のものが挙げられる。

上記水易分散性超微粒子マグネタイトを化粧用基材に添加して混合するには、この超微粒子マグネタイトと上記化粧用基材をニーダー、高速混合機、ポールミル等の攪拌装置内に投入し、これを所望の温度で均一に攪拌、混合して得られる。

この場合において所望の温度とは、水易分散性

即ち、この化粧用組成物の製造方法は、可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む水溶液に塩基性水溶液を加えて酸性領域で平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄のソルを調整する工程(A)、

上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のソルを室温以上で熟成安定化する工程(B)、

上記工程(B)で得られた分散液に安定剤を加えた後、一次界面活性剤を加えて水和酸化鉄のソルを凝聚させる工程(C)、

上記工程(C)で得られた水和酸化鉄のソルを凝聚させた溶液に有機分散媒を加えて当該ソルを有機層に移行、分散させ、これを水洗、脱塩する工程(D)、

上記工程(D)で得られた溶液を分液し、その有機層を採取し、これに水を加えて温度50℃以上で加熱、攪拌しつつ塩基性水溶液を加えてpH9以上にすることにより超微粒子マグネタイトを生成する工程(E)、

上記工程(E)で得られた溶液を水洗し、水層を

除去後、新たに水を加える工程(F)、

上記工程(F)で得られた溶液に二次界面活性剤を加えて超微粒子マグネタイトを水層に移行、分散させた後、有機分散媒を除去する工程(G)、

上記工程(G)で得られた水易分散性超微粒子マグネタイトを化粧用基材に添加して混合する工程(H)、

よりなるものである。

この化粧用組成物の製造方法は、本願請求項3の化粧用組成物の製造方法において、その工程(C)において界面活性剤を加える前に、予め安定剤を加えた点に特徴を有し、従って、工程(A)及び工程(B)更に工程(D～H)は本願請求項3と同様であるので重複を避けるため説明を省略する。

上記安定剤としては、第一鉄イオンと第二鉄イオンの中和等電点(pH)で陽イオン化している化合物であれば有機化合物、無機化合物のいずれでもよく、特に限定されるものではない。

そして、この安定剤は、負に帯電している超微粒子マグネタイトの表面に安定剤が静電気的に結

合し、該超微粒子マグネタイトを安定化するのである。

上記安定剤としては、上述のものが挙げられる。かくして、本願請求項1の化粧用組成物の各種特性に加えて更に安定性の優れた化粧用組成物、つまり本願請求項2の化粧用組成物が得られるのである。

そして、このようにして得られた化粧用組成物は従来の化粧品と全く同様に使用できるのである。

#### (e) 作用

本発明の化粧用組成物は、上記構成を有し、その顔料として超微粒子マグネタイトを用い、且つ該超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50～350Åのものを92.5重量%以上含んでいるので、安定で変色や変質がなく、また、分散性が良好であり、加えて、クレンジングの際の洗浄性が著しく良好であり、しかも化粧用組成物の粒りや伸び更に伸びが良好である上、使用感が良好であり、更に透明性が良好で化粧ばえが良いなどの作用を有するのである。

本発明の化粧用組成物において、超微粒子マグネタイトに安定剤を含有させることにより、上述の作用に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

本発明の化粧用組成物の製造方法では、上記構成を有し、この顔料として用いる水易分散性超微粒子マグネタイトを製造するにあたり、塩基性水溶液を2段階に分けて添加し、その第一段階ではpHを酸性領域にして平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄のソルを調製した後、これを熟成することにより、ソルの粒径を所要の範囲に揃えるのであり、次いで、これに塩基性水溶液を加えて(第二段階)pHをアルカリ性領域にすることにより粒径範囲が50～350Åの超微粒子マグネタイトが95重量%以上の割合で得られ、しかもこの超微粒子マグネタイトは、分散性が著しく優れる上、安定で、且つ化粧用組成物の顔料として至極優れる作用を有するのである。

本発明の化粧用組成物の製造方法において、水和酸化鉄ソルの分散液に一次界面活性剤を加えて

このソルを凝集させるにあたり、この界面活性剤を加える前に、予め、安定剤を加えることにより、上述の作用に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

#### (f) 実施例

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

##### (1) 化粧用顔料、つまり水易分散性超微粒子マグネタイトの製造

###### 製造例1

硫酸第一鉄1.2mol/l水溶液1lと硫酸第二鉄1.0mol/l水溶液1lを混合攪拌し、この液温を30℃に保ちながら、この混合溶液に2.5mol/lの炭酸ナトリウムをpH2.8になるまで滴下することにより平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄ソルを調製する(工程A)。

このソルを30℃で3時間熟成安定化した後(工程B)、この分散液に、0.25mol/lのオレイン酸ソーダ(一次界面活性剤)500mlを加えてこの水和酸化鉄オルカノソルを凝集させ(工程C)、次

いで、これにn-ヘキサン(有機分散媒)300mlを加え、有機層に水和酸化鉄オルガノゾルを移行、分散させ、これを水洗、脱塩する(工程D)。

その後、この溶液を分液し、その有機層を採取し、これに新たに水200mlを加え凝縮器を付けた2Lのフラスコ中に移し、温度75°Cで加熱攪拌しながら20重量%水酸化ナトリウム液400mlを徐々に加えてpH10.5とすることにより超微粒子マグネタイトを生成させる(工程E)。

この反応終了後、この溶液を洗浄し、水層を除去後、新しく水300mlを加え(工程F)、次いで、超微粒子マグネタイトを水層に分散、移行させるために二次界面活性剤であるラウリル酸ナトリウム30重量%液30mlを攪拌しながら加えた。超微粒子マグネタイトが水層に移行し終えたならばn-ヘキサン層を除去し、水層を減圧下で濃縮し、温度60°Cで真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た(工程G)。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタ

イト換算で97.5重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350Åのものを97.5重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例2

実施例1において、工程(A~E)で得られた溶液の水層を除去後、洗浄し、水層を除去後、新しく水300mlを加え(工程F)、次いで、超微粒子マグネタイトを水層に分散、移行させるために二次界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム30重量%液5.0mlを攪拌しながら加えた。超微粒子マグネタイトが水層に移行し終えたならばn-ヘキサン層を除去し、水層を減圧下で濃縮し、温度60°Cで真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た(工程G)。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.5重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~

350Åのものを97.5重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例3

塩化第一鉄1.2mol/l水溶液1Lと塩化第二鉄2mol/l水溶液1Lを混合攪拌し、この液温を20°Cに保ちながら、この混合溶液に2.5mlの水酸化ナトリウムをpH2.2になるまで滴下することにより平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄ゾルを調製する(工程A)。

このゾルを室温で24時間熟成安定化した後(工程B)、この分散液に、0.25mol/lのリシノール酸ナトリウム(一次界面活性剤)550mlを加えてこの水和酸化鉄オルガノゾルを凝集させ(工程C)、次いで、これにトルエン(有機分散媒)300mlを加え、有機層に水和酸化鉄オルガノゾルを移行、分散させ、これを水洗、脱塩する(工程D)。

その後、この溶液を分液し、その有機層を採取し、これに新たに水200mlを加え凝縮器を付け

た2Lのフラスコ中に移し、温度90°Cで加熱攪拌しながら20重量%の水酸化ナトリウム水溶液400mlを徐々に加え、超微粒子マグネタイトを生成させた(工程E)。

この溶液に、新しく300mlの水を加え、これに二次界面活性剤であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを攪拌しながら30重量%溶液で35mlを徐々に添加し、超微粒子マグネタイトを水層に移行、分散させた後、n-ヘキサンを分液除去し、水層を減圧濃縮し、更に温度65°Cで真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.0重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350Åのものを98.2重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例4

硫酸第一鉄1.2mol/l水溶液1Lと硫酸第二

鉄1. 0 mol/l 水溶液 1 l を混合攪拌し、この液温を 25 ℃ に保ちながら、この混合溶液に 2. 5 mol/l の炭酸ナトリウムを pH 3. 0 になるまで滴下することにより平均粒径が 300 Å 以下の透明で陽性の水和酸化鉄ソルを調製する(工程 A)。

このソルを 30 ℃ で 3 時間熟成安定化した後(工程 B)、この分散液に、0.25 mol/l のオレイン酸ソーダ(一次界面活性剤)500 ml を加えてこの水和酸化鉄オルガノソルを凝集させ(工程 C)、次いで、これに n-ヘキサン(有機分散媒)300 ml を加え、有機層に水和酸化鉄オルガノソルを移行、分散させ、これを水洗、脱塩する(工程 D)。

その後、この溶液を分液し、その有機層を採取し、これに新たに水 200 ml を加え凝縮器を付いた 3 l のフラスコ中に移し、温度 75 ℃ で加熱攪拌しながら 20 重量% の水酸化ナトリウム液 350 ml を徐々に加えて pH 11.0 とすることにより超微粒子マグネタイトを生成させる(工程 E)。

この溶液に、新たに 300 ml の水を加え、これにジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを二次界

後、0.25 mol オレイン酸ソーダ(界面活性剤)500 ml を加えて水和酸化鉄オルガノソルとした後、更に 20 重量% の水酸化ナトリウム水溶液を加えて(温度 80 ~ 90 ℃ で加熱攪拌し、pH 11.5)超微粒子マグネタイトを生成させた後、水層を除去、洗浄後新たに水 300 ml を加え、水層に分散移行させるために二次界面活性剤としてラウリル酸ナトリウム 30 重量% 液 300 ml を攪拌しながら加えた。超微粒子マグネタイトが水層に移行、分散し終えたならば n-ヘキサン層を除去し、水層を減圧下で濃縮し、温度 65 ℃ で真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で 97.2 重量% であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は 50 ~ 350 Å のものを 97.5 重量% 含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

面活性剤として攪拌しながら 30 重量% 溶液 350 ml を徐々に添加し、超微粒子マグネタイトを水層に移行、分散させた後、n-ヘキサンを分液除去し、水層を減圧濃縮し、温度 65 ℃ 真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で 97.0 重量% であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は 50 ~ 350 Å のものを 98.2 重量% 含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例 5

硫酸第一鉄 1. 2 mol/l 水溶液 1 l と硫酸第二鉄 1. 0 mol/l 水溶液 1 l を混合攪拌し、この液温を 40 ℃ に保ちながら、この混合溶液に 2. 5 mol/l の水酸化ナトリウムを pH 2. 3 になるまで滴下することにより平均粒径が 300 Å 以下の透明で陽性の酸化鉄水和ソルを調製する。

このソルを温度 70 ℃ で 1 時間熟成安定化した

#### 製造例 6

硫酸第一鉄アンモニウム(モール塩)(FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) 1. 3 mol/l 水溶液 1 l と硫酸第二鉄アンモニウム(鉄ミョウバン)(FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O) 2. 0 mol/l 水溶液 1 l を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で 97.5 重量% であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は 50 ~ 350 Å のものを 97.8 重量% 含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例 7

実施例 1 で調製した n-ヘキサン超微粒子マグネタイト層(工程 A ~ E)に、新たに水 300 ml を加え、温度 50 ℃ で 10% 過酸化水素水溶液を添加しながら超微粒子マグネタイトを徐々に酸化すると同時にポリオキシエチレンオレイルエーテル 3

2 gを加え、化粧用ブラウン色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用ブラウン色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.0重量%であった。

又、この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 Åのものを97.8重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例8

実施例1における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2 mol/l塩化アルミニウム水溶液500 mlを加えて水和酸化鉄ソルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例1と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.5重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 Åのものを98.0重量%含み、粒径が揃っ

ており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例9

実施例2における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2 mol/l 塩化アルミニウム水溶液500 mlを加えて水和酸化鉄ソルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例2と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 Åのものを98.0重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例10

実施例3における工程Cにおいて、一次界面活性剤(リシノール酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2 mol/l 塩化アルミニウム水溶

液500 mlを加えて水和酸化鉄ソルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例3と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 Åのものを97.0重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例11

実施例4における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2 mol/l 塩化アルミニウム水溶液500 mlを加えて水和酸化鉄ソルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例4と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 Åのものを98.3重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例12

実施例6における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2 mol/l 塩化アルミニウム水溶液500 mlを加えて水和酸化鉄ソルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例6と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 Åのものを98.3重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 比較例用超微粒子マグネタイトの製造例1

1 mol/l 硫酸第一鉄と1 mol/l 硫酸第二鉄の水

溶液を各々 1 ℥を反応槽中に入れ、これを混合しながら G N N + O H 水溶液を pH が 7.3 になるまで滴下した。その後約 20 分間混合して超微粒子マグネタイトコロイド溶液を調製し、次いで 10% オレイン酸ナトリウム溶液 640 mL を添加して 30 分間混合し、これによって、このコロイド粒子をオレイン酸ナトリウムの単分子膜で被覆する。この溶液に、非水溶液有機溶媒であるケロシン 550 mL を注ぐと黒褐色の有機層が生ずる。

反応終了後水層を除去、洗浄後新たに水 300 mL を加え、水層に分散移行させるために二次活性剤としてラウリル酸ナトリウム 30 重量% 液 30 mL を攪拌しながら加えた。超微粒子マグネタイトが水層に移行し終えたならば n-ヘキサン層を除去し、水層を減圧下で濃縮し、温度 65°C で真空乾燥して、化粧用黒色顔料である比較例用水分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この超微粒子マグネタイトは粒径が 10 Å 程度のものから 500 Å を超えるものまであり、又、凝聚物もあり、しかも粒径に大きなバラツキがあ

この温度で 30 分間攪拌・熟成した。この後、5 ℥の分液ロートに移し、静置した。この上層の超微粒子マグネタイトコロイドが分散したトルエン層を採取した。

このトルエン層を、再び 5 ℥のフラスコに移し、共沸脱水を行った。

反応終了後水層を除去、洗浄後新しく水 300 mL を加え、水層に分散移行させるために二次活性剤としてラウリル酸ナトリウム 30% 液 30 mL を攪拌しながら加えた。マグネタイトが水層に移行し終えたならば n-ヘキサン層を除去し、水層を減圧下で濃縮し、温度 60°C で真空乾燥して黒色の水分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この超微粒子マグネタイトは粒径が 10 Å 程度のものから 500 Å を超えるものまであり、又、凝聚物もあり、しかも粒径に大きなバラツキがあることが認められた。

このものは粒度範囲が 50 ~ 350 Å のものを 62.3 重量% 含んでいた。

#### (2) 化粧用組成物の製造(実施例 1 ~ 14)

ることが認められた。

このものは粒度範囲が 50 ~ 350 Å のものを 70.3 重量% 含んでいた。

#### 比較例用超微粒子マグネタイトの製造例 2

5 ℥のフラスコに、水 40 g、トルエン 1600 g、水酸化ナトリウム 14.0 g (0.349 mol) を順次加え、これを攪拌しながらオレイン酸 96 g (0.349 mol) を添加し、液温を 75 ~ 80°C に保ちながら 30 分間攪拌するとオレイン酸ナトリウムを含むエマルジョンとなった。次に、液温を 35°C に下げ、28% アンモニア水 534.3 g (8.8 mol) を加えて攪拌混合し、均一なエマルジョンを得た。

一方、予め硫酸第一鉄 7 水塩 278 g (1 mol)、硫酸第二鉄 6 水塩 508 g (1 mol)、水 1125 g の混合水溶液を上記のエマルジョン中に滴下し、超微粒子マグネタイトコロイドの生成及び吸着処理を行った。この鉄塩水溶液の滴下には 2.5 時間を要した。滴下終了時点では反応液は、黒色の分散液となつたため、液温を 75 ~ 80°C に上昇し、

実施例中、部又は%とは總て重量部又は重量%を意味する。

#### 実施例 1 ~ 11

製造例 1 ~ 6 及び製造例 8 ~ 12 で得られた黒色顔料をそれぞれ用い、公知の方法により、下記配合物からなる化粧用組成物を得た(眉墨)。

カルナウバワロ	8 %
蜜ロウ	12 %
モクロウ	8 %
マイクロクリスタリンワックス	10 %
セレシン	10 %
ワセリン	7 %
スクアラン	7 %
ラノリン	5 %
エステル	4 %
黒色超微粒子マグネタイト	29 %

#### 実施例 12

製造例 7 で得られたブラウン色顔料を用い、公知の方法により、下記配合物からなる化粧用組成物を得た(固型アイシャドウ)。

ブラウン色超微粒子マグネタイト	15%
パール剤	35%
ステアリン酸亜鉛	8%
カオリン	10%
タルク	21%
エステル	5.5%
ラノリン誘導体	5.5%
香料	0.5%

## 実施例13

製造例7で得られたブラウン色の超微粒子マグネタイトを用い、以下に述べる方法により下記配合物から成る化粧用組成物(ケーキ状マスカラ)を得た。

トリエタノールアミン	54.0%
ステアレート	
ミツロウ	6.2%
グリセリール・モノステアレート	6.2%
カルナウバワロ	18.0%
ラノリン	7.6%
ブラウン色超微粒子マグネタイト	3.0%

13と同様にして、化粧用組成物(ケーキ状マスカラ)を得た。

上記各実施例及び各比較例について、以下に述べる方法で安定性について調査した。

安定性…温度60°Cで1ヶ月放置後の飽和磁化の減少と、温度60°Cで放置した場合の色の変化の両方で判断した。

その結果を第1表及び以下に示す

(以下余白)

流動パラフィン  
油脂及びロウを混合し溶かし、これに顔料を加えローラーミルを通して。

最後に溶融攪拌しながら型に注入することにより本発明の化粧用組成物を得た。

## 実施例14

実施例1の眉墨において、製造例1の黒色超微粒子マグネタイトに代えて製造例7で得られたブラウン色超微粒子マグネタイトを用い、公知の方法により、ブラウン色の眉墨(化粧用組成物)を得た。

## 比較例1

比較例用超微粒子マグネタイトの製造例1で得られた黒色超微粒子マグネタイトを用い、実施例13と同様にして、化粧用組成物(ケーキ状マスカラ)を得た。

## 比較例2

比較例用超微粒子マグネタイトの製造例2で得られた黒色超微粒子マグネタイトを用い、実施例

第1表

	飽和磁化(直後G)	飽和磁化(1ヶ月後G)
実施例1	380	330
実施例2	320	270
実施例3	360	310
実施例4	320	280
実施例5	320	270
実施例6	380	340
実施例7	220	220
実施例8	320	320
実施例9	320	320
実施例10	350	350
実施例11	350	350
実施例12	320	320
比較例1	145	100
比較例2	280	210

分散性…0.1μm~1.0μmのノンブランフィルターを用いて製造直後及び製造後空温放置2ヶ月後の分散性を調べるために減圧下20mmHgで捕獲テストを実施した。

捕獲に用いた試料はマグネタイト量として20重量%水分散液に調製したもの。

その結果を第2表に示す。

(以下余白)

第2表

	0.1	0.2	0.45	0.65	1.0	0.1	0.2	0.45	0.65	1.0
実施例1	○	○				○	○			
実施例2	○	○				○	○			
実施例3	○	○				○	○			
実施例4	○	○				○	○			
実施例5	○	○				○	○			
実施例6	○	○				○	○			
実施例7	○	○				○	○			
実施例8	○	○				○	○			
実施例9	○	○				○	○			
実施例10	○	○				○	○			
実施例11	○	○				○	○			
実施例12	○	○				○	○			
比較例1	×	×	×	△	△	×	×	×	×	△
比較例2	×	×	×	△	△	×	×	×	×	△

○：ノンブランフィルター上にまったく凝聚物が残らない。

○：ノンブランフィルター上に僅かに凝聚物がみられる。

△：ノンブランフィルター上に明らかに凝聚物が残っている。

×：ノンブランフィルター上一面に凝聚物が残っている。

化粧用基材に対する分散性について調査した結果、各実施例のものは化粧用基材との親和性が良好で、攪拌、混合によって全体に速やかに分散し、しかも分散後、放置しても分離、凝聚等の異常は認められなかった。

これに対し、各比較例のものは化粧用基材との親和性、分散性が悪く、ままこになったり、偏析、凝聚等に遊離等の異常が認められた。

このように、分散性に大きな相異がでたのは、粒子のバラツキによるものと解される。

安定性について、実施例1~7のものは45日目ごろから僅かに色変が認められ、又、実施例8~12(安定剤を配合)のものは60日間変化が認められなかつたが、各比較例のものは7日程度で色変が認められた。

この安定性の差は粒径のバラツキの程度に起因しているものと解される。つまり粒子が細か過ぎると活性で不安定になり、空気酸化によって変色、変質しやすくなるものと解される。

特に安定剤を用い化粧用組成物は長期安定性に

優れていることが認められる。

又、各実施例のものはクレンジングの際の洗浄性が着しく良好で、化粧用組成物の伸びや広がり更にのりが良好であり、使用に際して異和感がなく、透明性が良好で化粧映えがよく澄んで見えるのに対し、各比較例のものはクレンジングの際の洗浄性が着しく悪く、化粧が落ちないのであり、また、化粧用組成物の伸びや広がり更にのりが悪いのであり、使用に際してざらつき等の異和感があり、透明性が悪く化粧映えが悪くくすんで見えることが認められた。

#### (8) 発明の効果

本発明は、上述のとおりに構成されているので、以下に記載されるような効果を有する。

請求項1の化粧用組成物においては、上記構成を有し、その顔料として超微粒子マグネタイトを用い、且つ該超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50~350Åのものを92.5重量%以上含んでいるので、安定で変色や変質がなく、また、分散性が良好であり、加えて、クレンジングの際の

洗浄性が著しく良好で、しかも化粧用組成物の伸びや詰がり更に戻りが良好である上、使用感が良好であり、更に透明性が良好で化粧ばえが良いなどの効果を有するのである。

請求項2の化粧用組成物において、超微粒子マグネタイトに安定剤を含有させることにより、上述の効果に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

請求項3の化粧用組成物の製造方法では、上記構成を有し、この顔料として用いる水易分散性超微粒子マグネタイトを製造するにあたり、堿基性水溶液を2段階に分けて添加し、その第一段階ではpHを酸性領域にして平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄のゾルを調製した後、これを熟成することにより、ゾルの粒径を所要の範囲に擴えるのであり、次いで、これに堿基性水溶液を加えて(第二段階)pHをアルカリ性領域にすることにより粒径範囲が50~350Åの超微粒子マグネタイトが95重量%以上の割合で得られ、しかもこの超微粒子マグネタイトは、分散性が著

しく優れる上、安定で、且つ化粧用組成物の顔料として至極優れる効果を有するのである。

請求項4の化粧用組成物の製造方法において、水和酸化鉄ゾルの分散液に一次界面活性剤を加えてこのゾルを凝集させるにあたり、この界面活性剤を加える前に、予め、安定剤を加えることにより、上述の効果に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

特許出願人 岡村製油株式会社

代理人 弁理士 澤 喜代治

